

**CASTING OF SULFUR-CONTAINING URETHANE RESIN**

Patent Number: JP62236818  
Publication date: 1987-10-16  
Inventor(s): SASAGAWA KATSUYOSHI; others: 02  
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent: ☒ JP62236818  
Application Number: JP19860078376 19860407  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G18/52  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To make it possible to release the titled resin from a mold without using any mold release, by polymerizing an at least bifunctional polyisocyanate with an at least bifunctional polythiol in a mold made of an olefin resin.

**CONSTITUTION:** 0.01-1.0wt% catalyst (e.g., dibutyltin dilaurate) is added to a mixture formed by mixing an at least bifunctional polyisocyanate (e.g., m-xylylene isocyanate) with an at least bifunctional polythiol (e.g., 1,2-ethanedithiol) at an NCO to SH molar ratio of 0.5-3.0, and the obtained mixture is cast in a mold made of a polyolefin resin (e.g., PP), polymerized by heating at 30-120 deg.C for 0.5-24hr and cooled.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 18/52

識別記号

NEH

庁内整理番号

7438-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 含硫ウレタン樹脂の注型重合法

⑯ 特 願 昭61-78376

⑰ 出 願 昭61(1986)4月7日

⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 横浜市港北区新吉田町1510

⑲ 発 明 者 金 村 芳 信 鎌倉市台4-5-45

⑳ 発 明 者 今 井 雅 夫 横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

含硫ウレタン樹脂の注型重合法

## 2. 特許請求の範囲

1) 2官能基以上のポリイソシアナートと2官能基以上のポリチオールとを加熱重合させるに際し、ポリオレフィン樹脂製の鑄型を用いることを特徴とする含硫ウレタン樹脂の注型重合法。

2) ポリイソシアナートがキシリレンジイソシアナートであり、かつポリチオールがキシリレンジオールである特許請求の範囲第1項記載の方法

3) ポリイソシアナートがキシリレンジイソシアナートであり、かつポリチオールがベンダエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)である特許請求の範囲第2項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリイソシアナートとポリチオールとから注型重合により含硫ウレタン樹脂を得る方法に関する。

(従来の技術)

近年、ウレタン樹脂は自動車のバンパーや機械部品として広く用いられる。従来、これら部品を得るため、注型重合法によるポリイソシアナートとポリオールまたはポリチオールとの重合によるウレタン樹脂化において、鉄、アルミニウムまたはガラス製の鑄型が用いられている。しかし、これらの鑄型が用いると、注型重合後に鑄型とウレタン樹脂を容易に剥離させるには鑄型を離型剤で処理する必要がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、含硫ウレタン樹脂が高度の屈折率を有することに着目し、レンズ用などの光学部品の樹脂として利用することを研究している。この眼鏡レンズなどの作成においては鑄型の面精度が極めて高度であることが要求される。しかし、従来の鑄型および離型剤処理(シリコン樹脂など)による方法では鑄型の面の加工および離型膜の膜厚制御が複雑で、かつ形成させた離型膜の耐久性、すなわち注型重合の繰り返しには自ずと限

界がある。そのため、離型膜の一部が欠損した場合、鑄型の面を復元するためには再び研磨を行わねばならないという欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは鑄型の面加工が容易かつ離型剤処理せずに鑄型から含硫ウレタン樹脂が容易に剥離する鑄型の材質を探す研究を鋭意行った。

すなわち、鑄型の面加工を容易にするために射出成型などによる鑄型作成が可能な熱可塑性樹脂で、かつポリイソシアナートとポリチオールとの重合の際に鑄型と接着しないものを探すことに注力した。この結果、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂などはポリイソシアナートまたはポリチオールと接触して膨潤を起こし、テフロン樹脂は擦傷性が極めて低く、ポリ塩化ビニルは接着して剥離せず、鑄型としての実用性は乏しい。これに対して、ポリオレフィン樹脂、すなわちポリエチレン、ポリ

プロピレン、ポリメチルペンテンは射出成型が容易な上、ポリイソシアナートおよびポリチオールに全く侵されず、これらを鑄型に用いて注型重合した含硫ウレタン樹脂は容易に剥離できる。その上、注型重合時に鑄型と重合進行中のウレタン樹脂の剥離は起こらないことを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は2官能基以上のポリイソシアナートと2官能基以上のポリチオールとを加熱重合させるに際し、ポリオレフィン樹脂製の鑄型を用いることにより含硫ウレタン樹脂の成型品を容易に製造する注型重合方法を提供するものである。

本発明に用いる2官能基以上のポリイソシアナートとしては、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレン

## 3

ジイソシアナートのビウレット化反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアナート、リジンイソシアナート、 $\beta$ -イソシアナートエチルエステルなどが挙げられるが、含硫ウレタン樹脂の耐候性(主として着色)の面からはm-キシリレンジイソシアナートなどのように側鎖のアルキレン基にイソシアナート基が置換された芳香族系ジイソシアナートやイソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどのような脂肪族ジイソシアナートが特に好ましい化合物である。

また、2官能基以上のポリチオールとしては、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、2-メルカプトエタノール、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス-(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス-(チオグリコレート)、エチレングリコールビス-

## 4

(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス-(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス-(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトベンゼン、4-メチル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,6-ジクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、o-キシリレンジチオール、m-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオールなどが挙げられるが、イソシアナートとの重合が比較的緩やかに進むペンタエリスリトールテトラキス-(3-メルカプトプロピオネート)やキシリレンジチオールが特に好ましい。

これらのイソシアナートとポリチオールの使用量はNCO/SHモル比率が0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内で使用できる。

また、本発明においては、ポリイソシアナートとポリチオールの重合反応の促進のためにジブチルチンジラウレートやジメチルチンクロライドなどの触媒を0.01~1.0重量%加えてもよい。

また、本発明の用いるポリオレフィン樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリメチルペンテンがあるが、変形温度の比較的高いポリプロピレン、ポリメチルペンテンが特に好ましい。

かくして、本発明によりレンズなどの光学部品を製作するには以下のように行う。

ポリオレフィン樹脂を射出成型して得られるレンズ鑄型とテフロン製のガスケットを組み合わせた鑄型の中にポリイソシアナートとポリチオール混合物を注入し、加熱硬化したのち、冷却して鑄型から成型された含硫ウレタン樹脂を剝離させることにより得られる。重合反応の時間は使用するモノマーの種類と加熱温度により異なるが、一般的には30～120℃、0.5～24時間である。

#### (作用)

かくして、本発明によりレンズなどの光学部品を注型重合すれば、鑄型の離型剤処理をすることなしに極めて高度の面精度を有する注型物を容易に得ることができる。

7

ゴムコポリマーをシリンダー温度230～250℃、射出圧力1000～1300Kg/cm<sup>2</sup>、金型温度80℃で射出成型して5mm厚の一部にシボ付の平板を作成した。得られた平板2枚によってシリコン製のバックリングをU字状にして挟み、さらに2枚の平板の外側に鋼板を当てたのち4隅をクリップで挟んだ鑄型の中にキシリレンジイソシアナート(メタ/バラ比70/30)100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)130部およびジブチルチンジラウレート0.05部の混合液を注入して90℃で12時間加熱したのち冷却し、鑄型から剝離させて含硫ウレタン樹脂の板を得た。この時の剝離は極めて容易で、かつ得られた樹脂板の表面は平滑であり、シボもよく転写されていた。

#### 実施例3

4-メチルペンテンホモポリマー製の注射器にテフロン製のOリングを雌型のシリンダーに入れ、ヘキサメチレンジイソシアナート100部、m-キシリレンジチオール100部およびジブチルチンジラウレート0.1部の混合液をこの注射器で吸引

#### (実施例)

以下、本発明の方法を実施例に示す。実施例中の部は重量部を示す。

#### 実施例1

プロピレンホモポリマーをシリンダー温度230～250℃、射出圧力1000～1300Kg/cm<sup>2</sup>、金型温度80℃で射出成型して5mm厚の一部にシボ付の平板を作成した。得られた平板2枚によってシリコン製のバックリングをU字状にして挟み、さらに2枚の平板の外側に鋼板を当てたのち4隅をクリップで挟んだ鑄型の中にm-キシリレンジイソシアナート100部、m-キシリレンジチオール90部およびジブチルチンジラウレート0.1部の混合液を注入して80℃で12時間加熱したのち冷却し、鑄型から剝離させて含硫ウレタン樹脂の板を得た。この時の剝離は極めて容易であり、かつ得られた樹脂板の表面は平滑であり、シボもよく転写されていた。

#### 実施例2

エチレン3.3重量%を含むポリプロピレンラン

8

したのち注射器先端をシリコンゴムに突指したまま80℃で12時間加熱したのち冷却し、注射器を切り除いた。この時、注射器を含硫ウレタン樹脂の剝離は極めて容易であり、かつ得られた樹脂は注射器の内面の形状がよく転写されていた。

特許出願人 三井東圧化学株式会社